

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-108259

(P2000-108259A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	Z 4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	H 4 F 1 0 0
7/04		7/04	
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 F
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	M
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-285696

(22) 出願日 平成10年10月7日 (1998. 10. 7)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 野田 信久

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 西田 俊文

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収性樹脂材

(57) 【要約】

【課題】 長期耐候性に優れると共に、表面硬度や耐汚染性、汚染除去性等の各種表面特性に優れた樹脂材を提供すること。

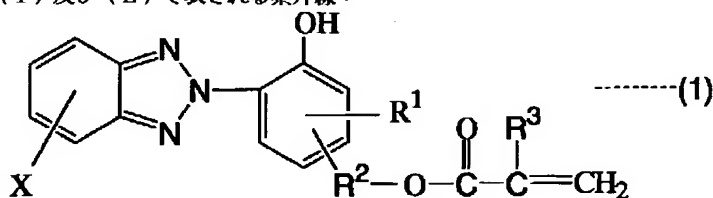
【解決手段】 樹脂基材の少なくとも片側面上に基材保護層を有する樹脂材であって、該基材保護層は、無機微粒子の表面に有機ポリマーが固定された複合微粒子を含有し、かつ下記一般式(1)及び(2)で表される紫外線吸収性単量体から選ばれる少なくとも1種を含む単量体成分を重合してなる重合体を含有することを特徴とする紫外線吸収性樹脂材を開示する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂基材の少なくとも片側面上に基材保護層を有する樹脂材であって、  
該基材保護層は、有機ポリマー複合無機微粒子を含有し、かつ下記一般式(1)及び(2)で表される紫外線\*

\*吸収性単量体から選ばれる少なくとも1種を含む単量体成分を重合してなる重合体を含有することを特徴とする紫外線吸収性樹脂材。

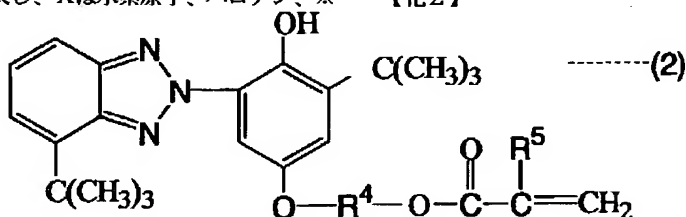
【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を表し、R<sup>2</sup> は低級アルキレン基を表し、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表し、Xは水素原子、ハロゲン、※

※炭素数1～8の炭化水素基、低級アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表す。)

【化2】

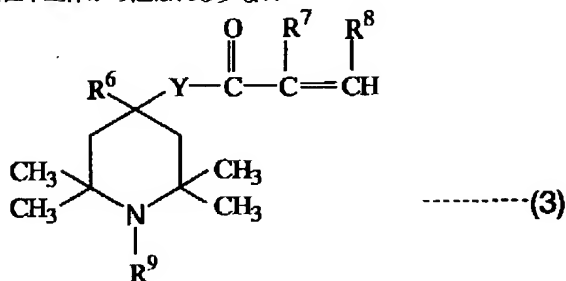


(式中、R<sup>4</sup> は低級アルキレン基を表し、R<sup>5</sup> は水素原子またはメチル基を表す。)

★くとも1種を更に含む請求項1記載の紫外線吸収性樹脂材。

【化3】

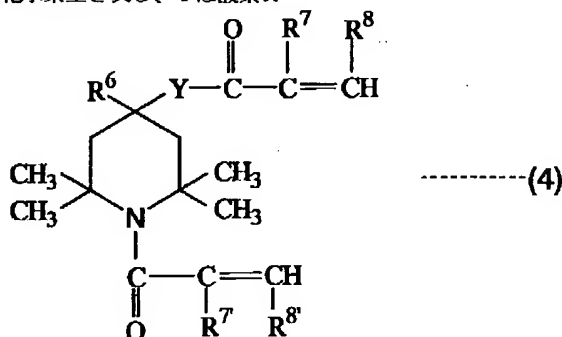
【請求項2】 当該単量体成分が下記一般式(3)及び(4)で表される紫外線安定性単量体から選ばれる少な★



(式中、R<sup>6</sup> は水素原子またはシアノ基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、R<sup>9</sup> は水素原子または炭化水素基を表し、Yは酸素☆

☆原子またはイミノ基を表す。)

【化4】



(式中、R<sup>6</sup> は水素原子またはシアノ基を表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>7'</sup>、R<sup>8'</sup> はそれぞれ独立して水素原子またはメ

◆チル基を表し、Yは酸素原子またはイミノ基を表す。)

【請求項3】 樹脂基材の少なくとも片側面上に基材保

護層を有する樹脂材であって、

該基材保護層は、有機ポリマー複合無機微粒子を含有し、

該樹脂基材は紫外線吸収剤を含有することを特徴とする紫外線吸収性樹脂材。

【請求項4】 該樹脂基材と該基材保護層との間にプライマー層が形成された請求項1乃至3のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低汚染性及び汚染除去性に優れると共に耐候性に優れた紫外線吸収性樹脂板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートを初めとする樹脂板は透明性及耐衝撃性、耐熱性、難燃性等に優れ、道路建材や建築資材等に広く用いられており、今後もその用途拡大が期待されている。しかしながら、金属やガラス等と比べると表面硬度や耐汚染性、汚染除去性等の各種表面特性に劣るところからその用途が制限され、樹脂板表面特性の改良が強く要望されている。この表面特性の改良方法として、例えば特開平7-178335号公報には、無機微粒子表面に有機ポリマーが固定された複合無機微粒子を成膜用組成物として使用し表面硬度や強度を向上させる技術が提案されている。また同公報には、成膜用組成物に使用する添加剤として紫外線吸収剤が挙げ\*

\*られている。

【0003】当該技術により、表層に複合無機微粒子を含有させ、同時に耐候性の向上のために紫外線吸収剤を含有させれば、良好な各種表面特性及び耐候性が得られるとも考えられる。しかしながら複合無機微粒子及び紫外線吸収剤を表層に含有させていると、長期間の使用により表層からそれら添加剤がブリードアウトする可能性があり、長期間の使用には必ずしも充分とは言えない状況にあった。

10 【0004】

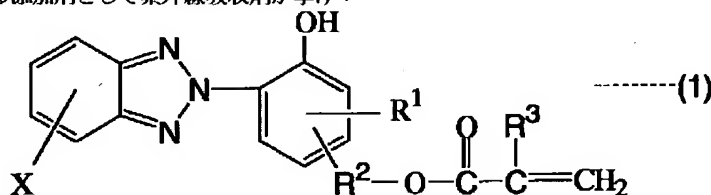
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、その目的は、長期耐候性に優れると共に、表面硬度や耐汚染性、汚染除去性等の各種表面特性に優れた樹脂材を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本願第一の発明によれば、樹脂基材の少なくとも片側面上に基材保護層を有する樹脂材であって、該基材保護層は、有機ポリマー複合無機微粒子（以下「複合無機微粒子」と記すことがある）を含有し、かつ下記一般式（1）及び（2）で表される紫外線吸収性単量体から選ばれる少なくとも1種を含む単量体成分を重合してなる重合体を含有することを特徴とする紫外線吸収性樹脂材が提供される。

【0006】

【化5】

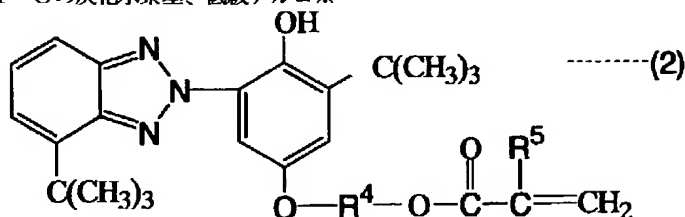


【0007】（式中、R<sup>1</sup> は水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を表し、R<sup>2</sup> は低級アルキレン基を表し、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基を表し、Xは水素原子、ハロゲン、炭素数1～8の炭化水素基、低級アルコ※

※キシ基、シアノ基またはニトロ基を表す。）

【0008】

【化6】



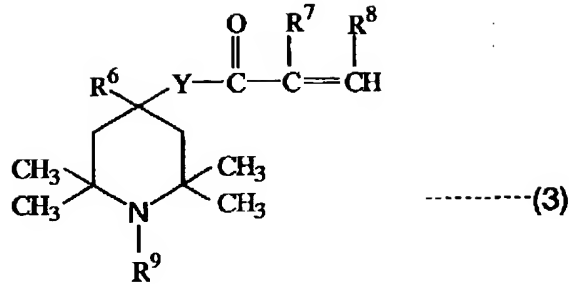
【0009】（式中、R<sup>4</sup> は低級アルキレン基を表し、R<sup>5</sup> は水素原子またはメチル基を表す。）

★安定性単量体から選ばれる少なくとも1種をさらに含んでいることが好ましい。

【0010】長期耐候性の一層の向上には、当該単量体成分は、下記一般式（3）及び（4）で表される紫外線★

【0011】

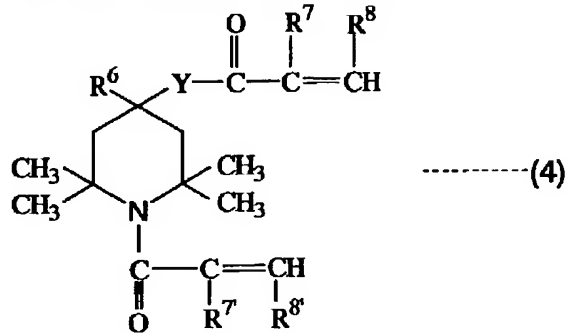
【化7】



【0012】(式中、 $R^6$  は水素原子またはシアノ基を 10\* し、Yは酸素原子またはイミノ基を表す。)

表し、 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、 $R^9$  は水素原子または炭化水素基を表す。 \* 【0013】

【化8】



【0014】(式中、 $R^6$  は水素原子またはシアノ基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$  はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、Yは酸素原子またはイミノ基を表す。)

【0015】また本願第二の発明によれば、樹脂基材の少なくとも片側面上に基材保護層を有する樹脂材であって、該基材保護層は、有機ポリマー複合無機微粒子を含有し、該樹脂基材は紫外線吸収剤を含有することを特徴とする紫外線吸収性樹脂材が提供される。

【0016】上記いずれの発明においても、該樹脂基材と該基材保護層との間にプライマー層が形成されるのが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者等は、長期耐候性に優れ、しかも表面硬度や耐汚染性、汚染除去性等の各種表面特性に優れた樹脂材について鋭意検討した結果、樹脂基材上に基材保護層を形成する構造とし、基材保護層に特定の複合無機微粒子及び特定の紫外線吸収性重合体を含有させることにより、表面特性を向上させることができると同時に長期耐候性、表面硬度、耐汚染性、汚染除去性が飛躍的に向上できることを見出し本願第一の発明を為すに至ったのである。以下本願第一の発明の構成について詳述する。

【0018】本発明で使用する樹脂基材としては、樹脂であれば特に制限はなく、板状体であっても弾性体であってもよい。またその透明性や形状、成型法、厚み等に特に限定はない。使用できる樹脂としては、例えばポリ※50

※カーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂等を挙げることができる。

【0019】本発明における前記一般式(1)で表される紫外線吸収性単量体は、式中、 $R^1$  は水素原子または炭素数1~8の炭化水素基で構成され、 $R^2$  は低級アルキレン基で構成され、 $R^3$  は水素原子またはメチル基で構成され、Xは水素、ハロゲン、炭素数1~8の炭化水素基、低級アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基で構成されるベンゾトリアゾール類である。

【0020】上記式中、 $R^1$  で表される置換基としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの鎖状炭化水素基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などの芳香族炭化水素基であり、 $R^2$  で表される置換基は、具体的には炭素数1~6のアルキレン基であって、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの直鎖状アルキレン基及びプロピレン基、2-メチルトリメチレン基、2-メチルテトラメチレン基などの分鎖状アルキレン基であり、Xで表される置換基は、水素；フッ素、塩素、シュウ素、ヨウ素などのハロゲン；メチル基、エチル基、プロピル基、イソブ

ロビル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの鎖式炭化水素基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などの芳香族炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘプトキシ基など炭素数1～6の低級アルコキシ基；シアノ基；ニトロ基である。

【0021】前記一般式(1)で表される紫外線吸収性単量体としては、例えば2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシヘキシル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-ニトロ-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。一般式

(1)で表されるこれら紫外線吸収性単量体は一種類のみを用いてもよく、また二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0022】また前記一般式(2)で表される紫外線吸収性単量体は、式中、R<sup>4</sup>で表される置換基は低級アルキレン基で構成され、R<sup>5</sup>で表される水素原子またはメチル基で構成されるベンゾトリアゾール類である。

【0023】上記式中、R<sup>4</sup>で表される置換基は、具体的には炭素数2または3のアルキレン基であって、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などを挙げることができる。

【0024】前記一般式(2)で表される紫外線吸収性単量体としては、例えば、2-[2'-ヒドロキシ-5'

-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)-3'-tert-ブチルフェニル]-4-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾールが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。一般式(2)で表されるこれら紫外線吸収性単量体は一種類のみを用いてもよく、また二種類以上を適宜混合してもよい。

【0025】耐候性の一層の向上を図るため、本発明で使用する単量体成分は、一般式(3)及び(4)で表される紫外線安定性単量体から選ばれる少なくとも1種をさらに含んでいるのが好ましい。

【0026】本発明で使用する一般式(3)、(4)の紫外線安定性単量体において、式中、R<sup>6</sup>で示される置換基は水素原子またはシアノ基で構成され、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>7'</sup>、R<sup>8'</sup>で示される置換基はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基で構成され、R<sup>9</sup>で示される置換基が水素原子または炭化水素基で構成され、Yで示される置換基が酸素原子またはイミノ基で構成されるビペリジン類である。

【0027】上記R<sup>9</sup>で示される置換基としては、具体的には水素原子、炭素数1～18の炭化水素基であって、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基など鎖式炭化水素基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などの芳香族炭化水素基などが非限定的に例示される。

【0028】前記一般式(3)で表される紫外線安定性単量体としては、例えば4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルビペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルビペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンなどが挙げられ、これらの一種のみを用いてもよく、また二種以上を適宜混合して用いてもよい。もちろん一般式(3)の紫外線安定性単量体はこれら化合物に限定されるものではない。

【0029】前記一般式(4)で表される紫外線安定性単量体としては、例えば1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テト

ラメチルビペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、1-クロトノイル-4-クロトイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンなどが挙げられ、これら一種のみを用いてもよく、また二種以上を適宜混合して用いてもよい。なお一般式(4)の紫外線安定性単量体はこれらに限定されるものではない。

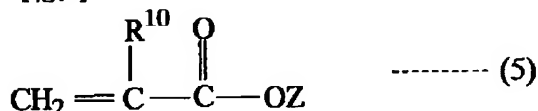
【0030】一般式(1)、(2)で表される紫外線吸収性単量体の使用量は、特に限定されないが、紫外線吸収性重合体に対して1~90wt%とすることが望まれる。より好ましい範囲について述べると、下限側として好ましくは5wt%、さらに好ましくは10wt%である。他方上限側として好ましくは70wt%、さらに好ましくは50wt%である。紫外線吸収性単量体の使用量が1wt%よりも少ないと、樹脂基材の紫外線による劣化を防ぐためには基材保護層の厚みを厚くする必要が生じ、その上に表面保護層を形成するときに亀裂が発生しやすく、また長期間の使用によっても亀裂が発生するおそれがある。他方、90wt%よりも多いと基材保護層の物性の低下を招くおそれがある。

【0031】また、一般式(3)、(4)で表される紫外線安定性単量体の使用量は、特に限定されるものではないが、紫外線吸収性重合体に対して0.1~15wt%とすることが望まれる。より好ましい範囲について述べると、下限側として好ましくは0.5wt%、さらに好ましくは1wt%である。他方上限側として好ましくは5wt%、さらに好ましくは3wt%である。紫外線安定性単量体の合計使用量が0.1wt%よりも少ないと、基材保護層の劣化を防ぐことができないおそれがあり、他方15wt%よりも多いと、基材保護層の物性低下を招くおそれがある。

【0032】また上記単量体以外のその他の共重合可能な不飽和単量体は、紫外線吸収性単量体が繰り返し単位の一部として含まれる重合体に要求される各種物性を損なわないものであればいずれも使用することができ、耐候性の点からは下記一般式(5)に表される不飽和単量体の使用が好ましい。

【0033】

【化9】



【0034】(式中、R<sup>10</sup>は水素原子またはメチル基を表し、Zは炭素数が4以上の炭化水素基を表す。)

【0035】上記式中、Zで表される置換基はシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロドデシル基などの炭素数4以上の脂環式炭化水素基；ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル

基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基など炭素数4以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基；ボルニル基、イソボルニル基などの炭素数4以上の多環式炭化水素基であり、中でも脂環式炭化水素基、分枝鎖のアルキル基、炭素数6以上の直鎖アルキル基が好ましい。

【0036】一般式(5)に表される不飽和単量体として、例えばシクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらの一種または二種以上が使用できる。

【0037】一般式(5)に表される不飽和単量体の使用量は、特に限定はないが、紫外線吸収性重合体に対して3~70wt%の範囲が好ましく、より好ましくは5~50wt%の範囲である。当該使用量が3wt%未満の場合、所望の耐候性を得にくくなるおそれがあり、他方70wt%を超える場合は、樹脂基材との層間密着性の低下を招くおそれがある。

【0038】その他の共重合可能な不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体；2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート等の酸性リン酸エステル系不飽和単量体；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート(例えば、ダイセル化学工業株式会社製；商品名「ブラクセルFM」)等の活性水素を有する基を含有する不飽和単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノノル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート等の含窒素不飽和単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2個の重合性二重結合を有する不飽和単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有不飽和単量体；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族不飽和単量体；酢酸ビニル等のビニルエステル；ビニルエーテル等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。その他単量体は必要に応じて一種のみを用いてもよく、また二種以上を用いてもよい。

【0039】特にプライマー層又は樹脂基材との密着性

の点からイミド(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。

【0040】上記単量体の混合方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の混合方法が採用され得る。

【0041】また単量体組成物を共重合させる際の重合方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の重合方法が採用され得る。例えば、溶液重合、分散重合、懸濁重合、乳化重合等の重合方法が使用できる。溶液重合法を用いて単量体組成物を重合させる場合に用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、その他の芳香族系溶媒；*i*so-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のアルコール系溶媒；酢酸ブチル、酢酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。もちろん使用し得る溶媒がこれら溶媒に限定されるものではないが、樹脂基材を浸食する溶剤は好ましくない。これら溶媒は一種のみを使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。なお、溶媒の使用量は生成物の濃度などを考慮し適宜定めればよい。

【0042】また単量体組成物を共重合させる際には重合開始剤を用いる。重合開始剤としては、たとえば2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の通常のラジカル重合開始剤が挙げられる。重合開始剤の使用量は、要求される重合体の特性値などから適宜決定されるべきものであり、特に限定はないが、単量体成分全量に対して0.01~50wt%の範囲が好ましく、より好ましくは0.05~20wt%の範囲である。

【0043】反応温度は、特に限定されるものではないが、室温~200℃の範囲が好ましく、40~140℃がより好ましい。なお反応時間は、用いる単量体組成物の組成や重合開始剤の種類などに応じて、重合反応が完結するように適宜設定すればよい。

【0044】紫外線吸収性重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、特に限定されないが、2,000~500,000が好ましく、より好ましくは4,000~300,000であり、さらに好ましくは5,000~200,000である。なお重量平均分子量は、ポリスチレン標準GPCで測定した値である。

【0045】本発明で使用する有機ポリマー複合無機微粒子とは、無機微粒子表面に有機ポリマーが固定された複合無機微粒子を意味し、当該無機微粒子を基材保護層に含有させることにより耐汚染性及び汚染除去性の向上が図られる。無機微粒子と有機ポリマーの一体化は、無

機微粒子に有機ポリマーが固定されることで達成されてもよく、後述するように有機質部分と無機質部分を有する含ケイ素ポリマーを加水分解・縮合することで無機微粒子を形成すると同時に有機ポリマーとの一体化を達成してもよい。ここに固定とは、一時的な接着及び付着を意味するものではなく、当該複合無機微粒子を溶剤で洗ったときに洗浄液中に有機ポリマーが検出されないことを意味しており、この現象は、有機ポリマーと無機微粒子の間で化学結合が生成していることを強く示唆している。

【0046】使用できる無機微粒子は、実質的に無機物からなる微粒子であればよく、構成する元素の種類を問わないが、無機酸化物が好ましく用いられる。無機微粒子の形状は、球状、針状、板状、鱗片状、破砕状等任意の形状でよく、特に限定されない。

【0047】複合無機微粒子の平均粒子径は5~200nmの範囲が好ましく、より好ましくは5~100nmの範囲である。複合無機微粒子の平均粒子径が5nm未満であると、複合無機微粒子の表面エネルギーが高くなり、複合無機微粒子の凝集が起こりやすくなる。他方複合無機微粒子の平均粒子径が200nmを超えると、表面保護層の透明性が低下する。複合無機微粒子の粒子径の変動係数(粒子径分布)は、50%以下であり、30%以下が好ましい。複合無機微粒子の粒子径分布が広すぎると、すなわち粒子径の変動係数が50%を超えると表面保護層表面の凹凸が激しくなり、表面保護層の平滑性が失われるからである。

【0048】該無機酸化物は、金属元素が主に酸素原子との結合を介して3次元ネットワークを構成した種々の含酸素金属化合物と定義される。無機酸化物を構成する金属元素としては、例えば元素周期律表II~VI族から選ばれる元素が好ましく、元素周期律表III~V族から選ばれる元素がさらに好ましい。その中でもSi、Al、Ti、Zrから選ばれる元素が好ましい。金属元素がSiであるシリカ微粒子は製造しやすく、入手が容易であるので、最も好ましい無機微粒子である。無機酸化物は、その製造中に有機基や水酸基を含有することがある。当該有機基とは、例えば置換されていてもよい炭素数20以下のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。無機微粒子を構成する無機酸化物は1種のみである必要はなく、2種以上であってもよい。

【0049】有機ポリマーは、樹脂内での無機微粒子の分散性や有機媒体との親和性の向上に寄与するほか、有機ポリマー自体がバインダーやマトリックスとして寄与することもある。有機ポリマーの構造は、直鎖状、分枝状、架橋構造等任意である。有機ポリマーを構成する樹脂としては、例えば(メタ)アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリ

エチレンテレフタレート等のポリエステル及びこれらの共重合体であり、これらをアミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の官能基で一部変性した樹脂等であってもよい。これらの中でも、アクリル系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、アクリル-ポリエステル系樹脂等のアクリル単位を含む有機ポリマーは、層形成能を有し、層形成組成物用途に好適である。上記アクリル単位としては、例えばメチルアクリレート単位、エチルアクリレート単位、メチルメタクリレート単位、ポリエチレングリコール側鎖等の水酸基を有するアクリレート単位、ポリエチレングリコール側鎖等の水酸基を有するメタクリレート単位等の極性の高い側鎖を有する単位を挙げることができ、これらの単位は層の耐汚染性及び汚染除去性を向上させる。

【0050】有機ポリマーは官能基を有するものであってもよい。官能基がパーフルオロアルキル基及び／又はシリコン基であると、層の耐汚染性及び自己洗浄性が向上するため好ましい。有機ポリマーの主鎖とパーフルオロアルキル基及び／又はシリコン基との結合状態は特に限定されないが、これらの基と有機ポリマーの主鎖とが直接に結合したもののほかに、エステル基(—COO—)又はエーテル基(—O—)等を介して結合したものであってもよい。有機ポリマー中のパーフルオロアルキル基及び／又はシリコン基の含有量は特に限定されないが、全体重量の0.01～50%がより好ましい。含有量が0.01%未満であると、被膜形成時に複合無機微粒子の層表面への移行が起こりにくい。他方、含有量が50%を超えると、層表面から複合無機微粒子が抜け落ち、層の耐汚染性及び汚染除去性が低下するおそれがある。

【0051】有機ポリマーの平均分子量は特に限定されないが、有機溶剤に対する溶解性や複合無機微粒子の製造し易さ等を考慮すると、200,000以下であるのが好ましく、50,000以下であるのがより好ましい。

【0052】本発明で使用する複合無機微粒子は任意の方法で製造することができる。前述の有機質部分と無機質部分を有するシロキサン化合物を用いて作成する場合、使用するシロキサン化合物としては、有機鎖とポリシロキサン基から構成され、1分子当たり少なくとも1個のポリシロキサン基が結合しており、かつ該ポリシロキサン基中に少なくとも1個のSi—OR<sup>1</sup>基(R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基、アシル基から選ばれる、置換されていてもよい少なくとも一種の基であり、R<sup>1</sup>が1分子中に複数ある場合、複数のR<sup>1</sup>は互いに同一であっても、異っていてもよい。)を含有する構造を有する含ケイ素ポリマーが好ましく挙げられる。かかる含ケイ素ポリマーを単独で又は加水分解可能な金属化合物とともに、加水分解・縮合する製造方法が好ましい。

【0053】なお複合無機微粒子とその製造方法の詳細

は、特開平7-178335号公報及び特開平9-302257号に記載されており、また本発明で使用する複合無機微粒子には、特願平9-291390号に記載されているような複合無機微粒子にエチレン性不飽和基を導入したものも含まれる。

【0054】上記複合無機微粒子を含有する樹脂の市販品としては、例えば「ユーダブルC-3300」、「ユーダブルC-3600」(以上、(株)日本触媒社製)等が挙げられる。

10 【0055】次に基材保護層の形成について説明する。生成された紫外線吸収性重合体及び上記複合無機微粒子を、必要により他の重合体と混合して基材保護層組成物とし、樹脂基材上に塗布する。このとき基材保護層は、樹脂基材に直接形成してもよいし、基材保護層形成用溶剤が樹脂基材を溶解するものである場合は、樹脂基材表面にプライマー層を形成し、その上に形成するのがよい。基材保護層形成用溶剤が樹脂基材を溶解するものでない場合であっても、プライマー層を形成することにより本発明の一層の効果を奏させることができる。プライマー層は、例えばシランカップリング剤や熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂などから選択されたものからなる接着促進作用を有する層や樹脂基材の可塑移行防止作用を有する層である。

【0056】樹脂プライマーとして、具体例としては、熱可塑性樹脂としてポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリビニルアセタール、塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリイミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィン、アルキド樹脂、ポリアミドイミド、ケイ素樹脂、フッ素樹脂等やこれらの共重合体や混合体等を用いることができる。また光、熱、酸素などにより硬化する硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、架橋型有機ケイ素樹脂等を用いることができる。樹脂プライマーは層の耐水性、耐溶剤性、耐摩耗性、機械強度などから熱硬化性樹脂を用いるのが好ましく、さらには周知の架橋剤の併用で架橋化が図れるものがより好ましい。

40 【0057】本発明では、上記プライマー剤のうちでもエポキシ樹脂やポリエステル樹脂、アクリル樹脂共重合体系樹脂の使用が望ましい。例えば、樹脂基材が軟質塩化ビニル樹脂の場合、その可塑剤防止剤としてポリメントNK-380((株)日本触媒社製)を単独若しくはエポキシ硬化剤と併用して使用される。なお、プライマー剤の溶媒としては、水系でもよいが、周知のアルコール系、カルボン酸エステル系、ケトン系、脂肪族炭化水素、脂環式又は芳香族炭化水素系及びこれらの混合系を用いることもできる。もちろん使用し得る溶媒がこれらの溶媒に限定されるものではないが、樹脂基材を浸食する溶剤は好ましくない。

【0058】プライマー層の厚さは特に限定はなく、0.01～50ミクロンの範囲が好ましく、中でも0.5～15ミクロンの範囲にあるものがプライマー層の均一形成性、密着性等の点から好ましい。

【0059】上記組成物の樹脂基材への塗布は、浸漬、吹き付け、刷毛塗り、カーテンフローコート、グラビアコート、ロールコート、スピンコート、バーコート、静電塗装などの方法により行うことができる。その後塗布した基材保護層を加熱したり、紫外線や電子線を照射して硬化させて最終成形物を得る。

【0060】ここで、生成された紫外線吸収性重合体が単独で硬化できない重合体の場合には、硬化剤を添加する必要がある。かかる硬化剤は、紫外線吸収性重合体に存在する硬化性官能基、例えば水酸基やアミノ基、カルボキシル基又はその無水物、エポキシ基、アミド基等と架橋硬化反応する官能基を1分子当たり2個以上含む化合物又はポリマーであって、紫外線吸収性重合体に存在する官能基の種類に応じて選択・使用される。例えば、紫外線吸収性重合体に存在する官能基がカルボキシル基又はその無水物である場合には、ポリイソシアネート化合物又はその変性物、アミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂等の架橋硬化剤、当該官能基がエポキシ基である場合には、アミンやカルボン酸、アミド、N-メチロールアルキルエーテル等を含む化合物からなる架橋硬化剤、当該官能基が水酸基やアミノ基である場合には、ポリイソシアネート化合物又はその変性物、エポキシ樹脂、アミノプラスト樹脂等の架橋硬化剤を挙げることができる。これら硬化剤の中でも、活性水素を有する基との組み合わせにおいて、イソシアネート化合物、エポキシ樹脂、アミノプラスト樹脂が好ましい。

【0061】また、紫外線吸収性重合体と混合される上記他の重合体としては、熱可塑性重合体又は単独あるいは架橋剤によって架橋硬化する熱硬化性重合体を使用することができる。本発明の樹脂材の用途・要求される特性によって、当該重合体の種類・使用量を適宜決定すればよい。当該重合体としては、例えば塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性重合体；ウレタン樹脂、アミノプラスト樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等の単独硬化する熱硬化性重合体；ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の硬化剤によって硬化する熱硬化性重合体を挙げることができる。

【0062】架橋硬化剤は単独又は2種以上併用してもよい。架橋硬化剤の使用量は、架橋硬化剤の種類等によって適宜決定されるものであるが、一般的には基材保護層に存在する硬化性官能基と架橋硬化剤中に含まれる架橋硬化反応する官能基とのモル比が0.8～1.2の範囲であることが好ましい。また架橋反応を促進させるために架橋触媒を添加してもよい。かかる架橋触媒として

は例えば、塩類や無機物質、有機物質、酸物質、アルカリ物質等が挙げられる。

【0063】基材保護層が、加熱によって硬化される場合、硬化温度は架橋性官能基の種類や使用する硬化剤の種類によって異なるが、例えば室温～250℃の温度で硬化するのが好ましい。

【0064】紫外線照射によって硬化される場合、その硬化方法は、使用する光重合開始剤、紫外線を発生させる光源の種類、光源と塗布面との距離などの条件によっても異なってくるが、例えば波長1,000～8,000オングストロームの紫外線を通常数秒間、長くとも数十秒間照射する方法を挙げることができる。

【0065】電子線照射によって硬化される場合には、たとえば通常50～1000keV、好ましくは100～300keVの加速電圧で、吸収線が1～20Mrad程度となるように電子線を照射する方法を挙げることができる。電子線照射は大気中で行ってもよいが、窒素などの不活性ガス中で行うのが好ましい。

【0066】また紫外線照射又は電子線照射後、必要に応じて加熱を行い、硬化を一層進行させてもよい。

【0067】基材保護層の厚さは、Lambert-Beerの法則により共重合される紫外線吸収剤量に依存するため、所望の樹脂基材の耐候性や表面保護層の性能を満足する範囲であれば特に限定はなく、例えば0.5～200ミクロンが好ましく、より好ましくは1～100ミクロン、さらに好ましくは2～30ミクロンである。厚さが200ミクロンより厚いと、塗工速度が遅くなり、また樹脂基材本来の性能が低下することがある。他方厚さが0.5ミクロンより薄いと、樹脂基材上への均一塗工が困難となり、また紫外線吸収能が不十分となることがある。

【0068】次に本願第二の発明について説明する。本願第二発明の大きな特徴は、樹脂材を樹脂基材上に基材保護層を形成した2層構造とし、基材保護層に有機ポリマー複合無機微粒子を含有させ、樹脂基材に紫外線吸収剤を含有させた点にある。すなわち、基材保護層に該複合無機微粒子を含有させることにより、優れた耐汚染性及び汚染除去性が得られ、また紫外線吸収剤を使用することにより優れた耐候性が得られた。加えて、樹脂材を2層構造として、樹脂基材に紫外線吸収剤を含有させているので、単層構造の樹脂材に紫外線吸収剤を含有させていた従来の樹脂材に比べ紫外線吸収剤のブリードアウトが抑制でき一層の長期耐候性を実現することができたのである。

【0069】本発明で使用する紫外線吸収剤としては特に限定はなく、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸フェニルエステル系、トリアジン系等の紫外線吸収剤を挙げることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-

[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチレンブチル)-6-(2Hベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等を例示することができ、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロルベンゾフェノン、2, 2-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等を例示することができる。

【0070】また、サリチル酸フェニルエステル系紫外線吸収剤としては、パラ-メチルフェニルサリチル酸エステル、パラ-オクチルフェニルサリチル酸エステル等が例示でき、トリアジン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシエトキシ)-1, 3, 5-トリアジン等が例示できる。

【0071】該紫外線吸収剤の使用量は、樹脂基材に対して1~35重量%、より好ましくは5~25重量%、さらに好ましくは10~20重量%の範囲である。当該使用量が1重量%未満の場合、紫外線による樹脂基材の劣化が生じることがある。他方、当該使用量が35重量%を超える場合、該紫外線吸収剤が樹脂基材からブリードアウトしやすく、樹脂基材の透明性が損なわれるおそれがある。

【0072】該紫外線吸収剤を樹脂基材に含有させる手段としては特に限定はないが、例えば樹脂基材の組成物中に該紫外線吸収剤を添加・混合し成形することにより樹脂基材中に紫外線吸収剤を含有させることができる。

【0073】基材保護層に使用する樹脂としては、熱可塑性樹脂又は単独あるいは架橋剤によって架橋硬化する熱硬化性樹脂を使用することができる。当該樹脂としては、例えば塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性重合体；ウレタン樹脂、アミノプラスト樹脂、シリコン樹脂等の単独硬化する熱硬化性重合体；ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の硬化剤によって硬化する熱硬化性重合体を挙げることができる。

【0074】使用する樹脂基材や複合無機微粒子は本願第一の発明のものと共通し、樹脂基材上に基材保護層を形成する方法についても共通する。

【0075】本願第一の発明及び第二の発明において、樹脂基材及び基材保護層はその他に種々の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えば、塗料などの層形成用組成物に一般に使用されるレベリング剤；黄鉛、モリブデートオレンジ、紺青、カドミウム系顔料、チタン白、複合酸化顔料、透明酸化鉄、カーボンブラック、環式高級顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、染料顔料、顔料中間体などの顔料；顔料分散剤；抗酸化剤；粘性改質剤；耐光安定剤；金属不活性化剤；過酸化分解剤；充填剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防食剤；防錆剤；蛍光性増白剤；有機・無機防炎剤；滴下防止剤；溶融流改質剤；静電防止剤；シランカップリング剤などが挙げられる。

【0076】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお特に断りのない限り、実施例および比較例に記載された「部」は重量部を、「%」は「重量%」を示すものとする。

【0077】(重合体の合成)

(合成例1) 攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および窒素ガス導入口を備えた500ミリリットルのフラスコに、シクロヘキシルメタクリレート40部、ブチルアクリレート30部、n-ブチルメタクリレート15部、イミドアクリレート(「アロニクスTO-1429」東亜合成社製)15部、ジプロピレングリコールメチルエーテル80部を仕込み、窒素ガスを導入し、攪拌しながら110℃まで加熱した。開始剤としてメチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1部及びジプロピレングリコールメチルエーテル20部の混合物を2時間かけて仕込物に滴下し、滴下後さらに2時間加熱させてアクリル樹脂の49.9%溶液を得た。

【0078】この紫外線吸収性重合体を重合体1とする。表1に単量体組成物の種類と配合量、及び得られた重合体の特性値を示す。

【0079】(合成例2~7) 表1に示す単量体組成物及び配合量で、合成例1と同様にして重合体を製造した。製造した重合体をそれぞれ重合体2~7とする。な

お、合成例4及び合成例7については、合成例1と同様にして紫外線吸収性重合体を合成した後、窒素と酸素の混合ガスを導入し、攪拌しながら110℃で、アクリル酸15部、テトラフェニルホスホニウムブロミド0.2部、メトキノン0.01部の混合物を30分間かけて滴\*

\*下し、その後さらに4時間反応させて重合体の側鎖にアクロイル基を有する重合体4及び重合体7を製造した。

【0080】

【表1】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7
硬化タイプ	熱可塑型	熱硬化型	熱硬化型	放射線硬化型	熱硬化型	熱硬化型	放射線硬化型
UVA1					30	50	5
UVA2							1
HALS1		1		2		1	1
HALS2			1				
CHMA	40		30	20		10	30
TBMA				10			
MMA		30	16		20		
BA	30	30	15	30	29	28	23
n-BMA	15	28	17	18	10		20
IA	15		10				
HEMA		10	10		10	10	
MAA		1	1		1	1	
GMA				20			20
開始剤	1	2	2	4	3	3	4
反応溶剤1				100		100	100
反応溶剤2	100	100	100		100		
不揮発分(%)	49.9	50.1	50.0	50.1	49.8	49.6	50.0

【0081】UVA1:2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール

UVA2:2-[2'-ヒドロキシ-5'-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)-3'-tert-ブチルフェニル]-4-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール

HALS1:4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン

HALS2:1-メタクリロイル-4-メタクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン

CHMA:シクロヘキシルメタクリレート

TBMA:tert-ブチルアクリレート

MMA:メチルメタクリレート

BA:ブチルアクリレート

n-BMA:n-ブチルメタクリレート

IA:イミドアクリレート

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MAA:メタクリル酸

GMA:グリシジルメタクリレート

開始剤:tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

反応溶剤1:酢酸n-ブチル

反応溶剤2:ジプロピレングリコールメチルエーテル ※50

※【0082】(有機ポリマー複合無機微粒子の製造)

重合性ポリシロキサン(S-1)の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた300ミリリットルの四つ口フラスコに、テトラメトキシシラン144.5部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン23.6部、水19部、メタノール30.0部、陽イオン交換樹脂(「アンバーリスト15」ローム・アンド・ハース社製)5.0部を入れ、65℃で2時間攪拌し反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、冷却管に代えて蒸留塔、これに接続させた冷却管及び流出口を設け、常圧下に80℃まで2時間かけて昇温し、メタノールが流出しなくなるまで同温度で保持した。さらに圧力200mmHg、温度90℃でメタノールが流出しなくなるまで同温度で保持し、反応をさらに進行させた。再び室温まで冷却した後、「アンバーリスト15」を濾別し、数平均分子量1,800の重合性ポリシロキサン(S-1)を得た。

【0083】含ケイ素ポリマー(P-1)の合成

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および窒素ガス導入口を備えた1リットルのフラスコに、有機溶剤として酢酸n-ブチル200部を入れ、窒素ガスを導入し、攪拌しながらフラスコ内温を110℃まで加熱した。次いで重合性ポリシロキサン(S-1)20部、メチルメタクリレート80部、エチルアクリレート80部、2-ヒドロ

## 21

キシエチルメタクリレート20部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6部を混合した溶液を滴下口から2時間かけて滴下した。滴下後も同温度で1時間攪拌した後、1, 1'-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3, 3', 5-トリメチルシクロヘキサン0.4部を30分おきに2回添加し、さらに2時間加熱して共重合を行い、数平均分子量13, 000の含ケイ素ポリマーが酢酸n-ブチルに溶解した溶液を得た。得られた含ケイ素ポリマーの固形分は49.0%であった。

## 【0084】含ケイ素ポリマー(P-2)の合成

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた0.5リットルのフラスコに、有機溶剤としてエタノール168部を仕込み、窒素ガスを導入し、攪拌しながらフラスコ内温を78℃まで加熱した。ついで重合性ポリシロキサン(S-1)16部、メチルメタクリレート56部、ブチルアクリレート56部、ヒドロキシエチルメタクリレート32部、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)3.2部を混合した溶液を流下口より仕込物に2時間かけて滴下した。上記溶液の滴下後も、反応混合物を同温度で1時間攪拌続けた後、反応混合物に2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.3部を30分おきに2回添加し、反応混合物をさらに2時間加熱して共重合を行い、数平均分子量が9, 000の含ケイ素ポリマー(P-2)がエタノールに溶解した溶液を得た。得られた溶液に含される含ケイ素ポリマー(P-2)の固形分は40.0%であった。

## 【0085】複合無機微粒子の前駆体(SZA-1)の製造

攪拌機、2つの滴下口(滴下口I及び滴下口II)、温度計を備えた500ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸n-ブチル200部、メタノール50部を仕込み、内温を20℃に調整した。ついでフラスコ内を攪拌しながら上記作成した含ケイ素ポリマー(P-1)の酢酸n-ブチル溶液20部、テトラメトキシシラン30部、酢酸n-ブチル20部の混合液(原料液A)を滴下口Iから、25%アンモニア水20部、メタノール20部の混合液(原料液B)を滴下口IIから、1時間かけて滴下した。滴下後、同温度で2時間攪拌を続け複合無機微粒子分散体(SZ-1)を得た。

【0086】攪拌機、温度計、冷却管及び流出口が接続した蒸留塔を備えた500ミリリットルの四つ口フラスコに、上記で得た複合無機微粒子の前駆体(SZ-1)を400部入れ、110mmHgの圧力下でフラスコを\*

## 22

\*100℃まで昇温し、アンモニア、メタノール、酢酸n-ブチルを固形分濃度が30%となるまで留去し、複合無機微粒子が酢酸n-ブチルに分散した分散体(SZA-1)を得た。

## 【0087】複合無機微粒子(SZB-1)の製造

攪拌機、2つの滴下口(滴下口I及び口II)、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、エタノール627部を仕込み、内温を20℃に調整した。ついでこの仕込物に、含ケイ素ポリマー(P-2)のエタノール溶液32部、テトラメトキシシラン70部の混合液(原料液A)を滴下口Iから、25%アンモニア水9部、エタノール36部、水27部の混合液(原料液B)を滴下口IIから、攪拌しながら1時間かけて滴下した。滴下後、反応混合物を同温度で30分間攪拌した後、この反応混合物に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部及びエタノール10部の混合液(原料液C)を、滴下口Iから15分間かけて滴下した。さらに反応混合物を30分間攪拌して、複合無機微粒子が分散した複合無機微粒子分散体(SZ-1)を得た。

【0088】次に、攪拌機、滴下口、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、上記で得られた複合無機微粒子分散体(SZ-1)400部、界面活性剤としての「ノニボール200」(三洋化成社製)20部及び水100部を仕込み、内温100℃に調整し、仕込物の固形分濃度が30%となるまで、アンモニア、エタノール及びメタノールを留去して複合無機微粒子が水中に分散した複合無機微粒子分散体(SZB-1)を得た。

【0089】得られた分散体(SZA-1、SZB-1)の複合無機微粒子濃度、複合無機微粒子中の無機物含有量、複合無機微粒子の平均粒子径と変動係数、複合無機微粒子中のアルコキシ基含有量、経時安定性を表2に示す。

【0090】得られた複合無機微粒子(SZA-1、SZB-1)を遠心分離器にかけて得られた上澄み液をGPCで分析したが、有機ポリマーは検出されなかった。また上記遠心分離後の沈殿物であり複合無機微粒子をTHF又は水で洗浄し、その洗液をGPCで分析したが有機ポリマーは検出されなかった。以上の結果は、複合無機微粒子では有機ポリマーは無機微粒子に単に付着しているのではなく、強固に固定されていることを示している。

## 【0091】

## 【表2】

複合無機微粒子	平均粒子径(nm)	変動係数(%)	複合無機微粒子中のアルコキシ基含有量(mmol/g)	経時安定性
SZA-1	55	18	メトキシ基 0.12	○
SZB-1	27	13	メトキシ基 0.07	○

## 【0092】複合無機微粒子の評価

※50※上記で得られた複合無機微粒子分散体について、複合無

機微粒子濃度、複合微粒子中の無機物含有量、複合無機微粒子の平均粒径と変動係数、複合無機微粒子中のアルコキシ基含有量、経時安定性は下記方法により分析・評価した。

#### 【0093】複合無機微粒子濃度

複合無機微粒子分散体を100mmHgの压力下、130℃で24時間乾燥し、下記式から算出した。

複合無機微粒子濃度(重量%) =  $100 \times D / W$   
(ここで、D:乾燥後の複合無機微粒子重量(g)、  
W:乾燥前の複合無機微粒子分散体重量(g))

#### 【0094】複合無機微粒子中の無機物含有量

複合無機微粒子分散体を100mmHgの压力下、130℃で24時間乾燥したものについて元素分析を行い、灰分を複合無機微粒子中の無機物含有量とした。

#### 【0095】平均粒径及び変動係数

動的光散乱測定法で、下記装置を用いて23℃で測定した。測定した平均粒径は体積平均粒径である。

【0096】装置:サブミクロン粒子径アナライザー  
(「NICOMP MODEL 370」野崎産業社製)

測定試料:複合無機微粒子濃度が0.1~2.0重量%のテトラヒドロフランに分散させた複合無機微粒子分散体(複合無機微粒子中の有機ポリマーが、テトラヒドロフランに溶けない場合は有機ポリマーが溶解する溶媒に分散させた分散体)。

変動係数:変動係数は下記式から算出する。

変動係数(%) = (複合無機微粒子粒子径の標準偏差) / (複合無機微粒子の平均粒径)

#### 【0097】複合無機微粒子中のアルコキシ基含有量

複合無機微粒子分散体を100mmHgの压力下、130℃で24時間乾燥した5部を、アセトン50部、2N-NaOH水溶液50部の混合物に分散させ、室温で24時間撹拌した。その後ガスクロマトグラフ装置で液中のアルコールを定量し、複合無機微粒子のアルコキシ基含有量を算出した。

#### 【0098】経時安定性

得られた分散体をガードナー粘度チューブ中に密閉し、50℃で保存した。1ヶ月後、粒子の凝集、沈殿や粘度の上昇が認められないものを「○」とした。

#### 【0099】実施例1

合成例1で得られた重合体1の100部に、レベリング剤(「BYK300」ビッグケミー社製)0.01部を加えてよく撹拌し、所定粘度になるようにアクリル樹脂溶液を調整した。次にポリカーボネート樹脂板の表面をエチルアルコールで洗浄し、当該アクリル樹脂溶液を塗膜厚さが5ミクロンとなるようにポリカーボネート樹脂板表面に塗工し、風乾後80℃で30分間加熱硬化させた。次に、重合体5の樹脂100部に無機酸化物含有量が10%となるように上記製造した複合無機微粒子(SZA-1)を混合した混合液に、混合液中に含まれるヒ

ドロキシ基と硬化剤B中に含まれるイソシアネート基がモル比で1:1となるように硬化剤Bを配合し、レベリング剤(「BYK300」ビッグケミー社製)0.01部を加えてよく撹拌し、所定粘度になるようにアクリル樹脂溶液を調整した。プライマー層を施したポリカーボネート樹脂板表面に当該溶液を塗膜厚さが5ミクロンとなるように塗工し、100℃で30分間熱硬化させ、試験板を作成した。得られた試験板を後述する評価項目について評価した。

#### 10 【0100】実施例2

重合体6の樹脂100部に無機酸化物含有量が10%となるように上記製造した複合無機微粒子(SZA-1)を混合した混合液に、混合液中に含まれるヒドロキシ基と硬化剤A中に含まれるイソシアネート基がモル比で1:1となるように硬化剤Aを配合し、レベリング剤(「BYK300」ビッグケミー社製)0.01部を加えてよく撹拌し、所定粘度になるようにアクリル樹脂溶液を調整した。プライマー層を形成していない塩化ビニル樹脂板表面に当該溶液を塗膜厚さが5ミクロンとなるように塗工し、80℃で30分間熱硬化させ、試験板を作成した。得られた試験板を後述する評価項目について評価した。

#### 【0101】実施例3

実施例1と同様にして、表3に示す樹脂基材上に可塑剤移行防止剤である「NK-380」((株)日本触媒社製)と硬化剤Cを組み合わせてプライマー層を形成させ、次に実施例2と同様にして、基材保護層を形成し試験板を作成し評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0102】実施例4

30 合成例2で得られた重合体2の100部を用い、硬化剤Aを7部使用する以外は実施例1と同様にして樹脂基材表面にプライマー層を形成した。次に重合体7の100部に無機酸化物含有量が10%となるように上記製造した複合無機微粒子分散体(SZA-1)を添加し、さらにレベリング剤(「BYK300」ビッグケミー社製)0.01部を加えてよく撹拌し、所定粘度になるようにアクリル樹脂溶液を調整した。塗膜厚さが20ミクロンとなるようにプライマー層上に該溶液を塗工し、80℃で10分間乾燥させた。その後エリアビーム型電子線照射装置(日新ハイボルテージ社製)を用いて、窒素雰囲気下、加速電圧200kV、線量10Mradの条件で照射し、電子線硬化を行なって試験板を作成し評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0103】実施例5

40 合成例3で得られた重合体3の100部を用いる以外は実施例4と同様にして樹脂基材表面にプライマー層を形成した。次に重合体4の100部に無機酸化物含有量が10%となるように上記製造した複合無機微粒子分散体(SZB-1)を添加し、さらにレベリング剤(「BYK300」ビッグケミー社製)0.01部を加えてよく

攪拌し、所定粘度になるようにアクリル樹脂溶液を調整した。塗膜厚さが10ミクロンとなるようにプライマー層上に該溶液を塗工し、80℃で10分間乾燥させた。その後エアビーム型電子線照射装置（日新ハイボルテージ社製）を用いて、窒素雰囲気下、加速電圧200kV、線量10Mradの条件で照射し、電子線硬化を行なって試験板を作成し評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0104】比較例1

複合無機微粒子を添加しない以外は実施例1と同様にし

#### 【0105】比較例2

添加型紫外線吸収剤（「MARK LA31」アデカ・アガス化学社製）を重合体4（固形分）に対して15wt%添加し、塗膜厚さを20ミクロンとし、電子線硬化した以外は実施例4と同様に試験板を作成し評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0106】比較例3

樹脂基材層に添加型紫外線吸収剤を添加せず、基材保護層の塗膜厚さを5ミクロンとした以外は実施例5と同様に試験板を作成し評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0107】（耐汚染性）被膜に0.05%のカーボン水溶液を刷毛で30回塗布し、80℃で1時間強制乾燥させた後、水洗しながら刷毛で30回洗浄したときの被膜汚れの程度を目視によって下記基準で評価した。

\*◎：付着なし

○：ほとんど付着なし

△：やや付着あり

×：付着あり

【0108】（汚染除去性）試験板を大阪府吹田市で南（30°）に向けて暴露し、JISZ8730に準拠して、一体型分光色差計（日本電子工業社製）を用いて被膜の初期明度と3ヶ月後及び6ヶ月後の被膜明度を測定し、その差（ΔL）を汚染除去性の指標として評価した。ΔL値がゼロに近いほど汚れにくいことを表している。

【0109】（光沢保持性）サンシャインウェザーメーター（スガ試験機社製）を用いて、温度63℃一定下で、降雨なし2時間と降雨18分間のサイクルを繰り返す条件で試験板を3,000時間暴露し、暴露前後の試験板の光沢（角度60°）を測定し、光沢保持性を評価した。

【0110】（黄変度）JISK-7103に準拠し、耐候性試験前後の雰囲気温度23℃における試験板の着色（特に黄色味）を示す黄色度を測定し、その差を黄変度として評価した。黄変度が4を超えると着色したことが目視で認識できる。

【0111】（表面硬度）JIS K5400 6.14の鉛筆引っかき試験（鉛筆硬度試験）を行い、スリ傷による評価を行った。

【0112】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂基材	ポリカーボネート	塩化ビニル	塩化ビニル	ポリフルオロレート	ポリカーボネート(UVA)	ポリカーボネート	ポリフルオロレート	ポリカーボネート
プライマー層								
使用する重合体	重合体1			重合体2	重合体3	重合体1	重合体2	重合体3
可塑剤移行防止剤			NK-380					
硬化剤 種類			硬化剤C	硬化剤A	硬化剤A		硬化剤A	硬化剤A
添加量(部)			6	7	7		7	7
レベリング剤(部)	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
塗膜厚さ(μm)	5		2	5	5	5	5	5
硬化条件 温度(℃)	80		80	80	80	80	80	80
時間(分)	30		3	30	30	30	30	30
基材保護層								
使用する重合体	重合体5	重合体6	重合体6	重合体7	重合体4	重合体5	重合体4	重合体4
複合無機微粒子	SZA-1	SZA-1	SZA-1	SZA-1	SZB-1	なし	SZA-1	SZB-1
硬化剤 種類	硬化剤B	硬化剤A	硬化剤A			硬化剤B		
塗膜厚さ(μm)	5	5	5	20	10	5	20	10
レベリング剤(部)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
硬化条件 温度(℃)	100	80	80	電子線硬化	電子線硬化	100	電子線硬化	電子線硬化
時間(分)	30	30	30			30		
耐汚染性	◎	○	◎	◎	◎	×	×	◎
汚染除去性 3ヶ月後	5	7	4	2	2	15	3	2
6ヶ月後	2	4	1	0.7	0.5	17	10	1
光沢保持性(%)	95	9	98	100	100	95	83	98
黄変度	2	3	1	3	1	3	10	20
表面硬度	3H	H	2H	4H	6H	H	H	6H

【0113】NK-380：可塑剤移行防止剤（「ポリメントNK-380」日本触媒社製）

※硬化剤A：多官能イソシアネート（「スミジュールN-3200」住友バイエルウレタン社製）

硬化剤B：ブロックイソシアネート（「デュラネートMF-K60X」旭化成工業社製）

硬化剤C：ビスフェノールA型エポキシ（「エピコート828」油化シェル社製）

レベリング剤：「BYK300」ビッグケミー社製

ポリカーボネート（UVA）：ポリカーボネート樹脂（「タフロンIV2500」出光石油化学社製）90wt%と添加型紫外線吸収剤（「MARK LA31」アデカ・アーガス化学社製）15wt%を混合して、押し出し成形してなるポリカーボネート樹脂板。

【0114】基材保護層に複合無機微粒子及び紫外線吸収性重合体を含有する実施例1～4の樹脂材では、表面硬度と耐汚染性及び汚染除去性のバランスに優れ、耐候性試験後でも光沢は保持され、黄変度も小さい値であった。特に、樹脂基材と基材保護層との間にプライマー層を形成した実施例1, 3, 4では優れた結果が得られた。また樹脂基材に紫外線吸収剤が含有され、基材保護層に複合無機微粒子が含有された実施例5の樹脂材は、紫外線吸収性重合体を使用した他の実施例のものより黄変度の値は高めではあるもの実用レベルであり、表面硬

度、耐汚染性及び汚染除去性、光沢保持性については非常に優れた値を示した。一方、基材保護層に複合無機微粒子を含有しない比較例1の樹脂材では、黄変度は小さい値を示しているものの、表面硬度、耐汚染性及び汚染除去性が劣り、基材保護層に添加型紫外線吸収剤を含有する比較例2の樹脂材では、耐汚染性及び6ヶ月後の耐汚染除去性が劣り、表面硬度、光沢保持性および黄変度も劣っていた。基材保護層に複合無機微粒子を含有するものの、紫外線吸収性重合体や紫外線吸収剤を含有しない比較例3の樹脂材では、表面硬度、耐汚染性及び汚染除去性は優れた効果が認められるものの、黄変度が1.5と目視によってもはっきりと判るほど黄色味が発現した。

#### 【0115】

【発明の効果】本発明の紫外線吸収性樹脂材は、長期耐候性に優れると共に、表面硬度や耐汚染性、汚染除去性といった各種表面特性にも優れており、自動車の窓、天窓や採光材、トンネル内壁板、看板等の建築資材、道路建材等の従来は金属やガラス等が用いられていたところに広く使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C09D	5/32	C09D	5/32
	7/12		7/12
	139/04		139/04
(72)発明者	青山 孝浩	Fターム(参考)	4D075 CA32 CA34 CB07 DA04 DA06
	大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社		DB31 DC01 DC05 DC13 EB11
	日本触媒内		4F100 AA20 AH03 AK45 AK52 BA02
			BA03 BA05 BA06 BA13 CA02
			CA18 EH46 GB07 GB90 JK14
			JL06 JL09